(19) 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭56—156738

DInt. Cl.3

識別記号

庁内整理番号 6411-4K

砂公開 昭和56年(1981)12月3日

C 22 C 29/00 1/05 29/00 1 0 5 CBQ CBQ

6735-4K 6411-4K

発明の数 審査請求 有

(全 9 頁).

❷高硬度工具用焼結体およびその製造法

②特

願 昭56—38159

@出

昭51(1976)12月21日 願

62特

昭51-154570の分割

⑫発 明 者

原昭夫 伊丹市昆陽字宮東1番地住友電 気工業株式会社伊丹製作所内

@発 明 矢津修示 者

> 伊丹市昆陽字宮東1番地住友電 気工業株式会社伊丹製作所内

人 住友電気工業株式会社 勿出 願

大阪市東区北浜5丁目15番地

弁理士 上代哲司 伪代 人

明

1. 発明の名称

高硬度工具用焼結体およびその製造法

2.特許請求の範囲

√(1) 立方晶型窒化硼素を体積%で80~20%含 有し残部が周期率表第 4a,5a,6a 族遷移金属の炭 化物、窒化物、硼化物、硅化物もしくはこれ等の 混合物または相互固溶体化合物を第1の結合相と し、Al,Si,Ni,Co.Fe または、これらを含む合金、 化合物を第2の結合相として、該第1、第2の結 合相が焼結体組織中で連続した結合相をなし、前 記 4a, 5a, 6a 族金属の化合物が結合相中の体積 で50%以上であることを特徴とする高硬度工具 用烧結体。

- (2) 連続した結合相をなす化合物又は混合物が周 期律表第 4a 族の Ti, Zr, Hf の炭化物、窒化物、 炭窒化物を主体としたものからなる特許請求の範 囲(1)項記載の焼結体。
- (3) 連続した結合相をなす化合物がWСを主体と したものからなる特許請求の範囲(1)項記載の焼結

体。

- (4) 連続した結合相をなす化合物が周期律表第 4a 族の Ti.Zr.Hf の炭化物、窒化物、炭窒化物を 主休としたものからなり、焼結体中に Al もしく は Si. もしくはこの双方を重量で 0.1%以上 20% 以下含有することを特徴とする特許請求の範囲(1) 項記載の焼結体。
- (5) 立方晶型窒化硼素粉末と周期律表第 4a,5a, 6a 族遷移金属の炭化物、窒化物、硼化物、硅化 物もしくはこれ等の混合物または相互固溶体化合 物の粉末、及びAl,Si,Ni,Co,Fe またはこれらを 含む合金、化合物の粉末を混合し、これを粉末状 でもしくは型押成型後、超高圧装置を用いて高圧、 高温下で焼結せしめることを特徴とする立方晶型 窒化硼素を体積%で80~20%含有し、残部が 周期律表第 4a, 5a, 6a 族遷移金属の炭化物、窒 化物、硼化物、硅化物、もしくはこれ等の混合物、 または相互固溶体化合物が結合相中で体積で50 %以上であり、更に Al,Si,Ni,Co,Fe 又はこれら を含む合金、化合物からなり、これらの化合物が

-2-

焼 結体組織中で連続した結合相をなす高硬度工具 用焼結体の製造法。

(6) 立方品型窒化硼素粉末と周期律表第 42 族の Ti.Zr.Hf の炭化物、窒化物、炭窒化物をそれぞ れ MC1±x, MN1±x, M (C, N)1±x の形で表わした ときに (MはTi,Zr,Hf の金属を示し、Xは原子 空孔または相対的に過剰の原子の存在を示す)1±x の値が 0.97以下 0.40以上であるこれ等化合物の粉 末、及びAl,Si,Ni,Co,Fe または、これらを含む 合金、化合物の粉末を混合し、これを粉末状でも しくは型押成型後、超高圧装置を用いて高圧、高 温 下 で 焼 結 せ しめる ことを 特 徴 と す る 立 方 晶 型 窒 化硼素を体積%で80~20%含有し、残部が周 期律表第 4a 族の Ti, Zr, Hf の炭化物、窒化物、 炭窒化物を主体とした化合物が結合相中で 5 0 体 積%以上であり、更に Al, Si, Ni, Fe, Co 及びこれ らを含む合金、化合物からなり、これらの合金、. 化合物が焼結体組織中で連続した結合相をなす高 硬度工具用焼結体の製造法。

-3-

3. 発明の詳細な説明

CBNは工具材料として見た場合に、高硬度であると共に、熱伝導率が極めて高いという特徴を有している。切削工具を例として考えると、切削時の刃先温度は他の条件が同じであれば工具材料の熱伝導度が高いほど低くなり、工具の膨耗に対して有利となる。またフライス切削等の断続的な切

物、炭窒化物をそれぞれ MC1±x, MN1±x, M (C.N) 1±x の形で表わしたときに(Mは Ti.Zr.Hf の金 屑を示し、 Χ は原子空孔または相対的に過剰の原 子の存在を意味する) 1±x の値が、 0.97以下 0.40 以上であるこれ等化合物粉末にAl 粉末又は Si. 粉末またはそれらの化合物粉末の双方を加え800 ℃以上の温度で真空もしくは不活性ガス雰囲気中 で、これ等を反応せしめ M-Al,M-Si 相図上に存在 する金属間化合物を生成させ、立方晶型窒化硼素 粉末と上記した Al.Si を含む化合物粉末を主体と した粉末を混合し、これを粉末状もしくは型押成 型後、超高圧装置を用いて高圧、高温下で焼結せ しめることを特徴とする立方晶型窒化硼素を体積 %で80~20%含有し、残部が焼結体組織中で 連続 した結合相をなす化合物とからなり、 該化合 物は周期律表第 4a 族の Ti.Zr.Hf の炭化物、窒 化物、炭窒化物を主体としたもので、焼結体中に Al もしくは Si もしくはこの双方を重量で 0.1% 以上20%以下含有せる高硬度工具用焼結体の製 造法。

-4-

削を行なう場合は、工具に加熱、急冷の熱衝撃が加わり、これによる熱き裂が生じる。この場合においても工具の熱伝導度が高い場合は工具表面と内部の温度差が小さくなり、き裂が発生した機会なる。発明者等は、このようなCBNの優れた特徴を生かして、更に切削工具等の工具に要求される高強度の競結体を得ることを目的としてCBNと種々の耐熱性化合物の複合焼結体を作成した。

特開昭56-156738(3)

の熱伝導度は金属に近い値を示す。耐熱性や強度 の点からみると酸化物の中で AlaOa は優れた性質 を 有 しており、 常温近辺での 熱伝導度も比較的に 高いが、第1図に示すように高温下で熱伝導率が 著 しく低下する。これは切削工具等の高温での特 性が問題になる用途では大きな欠点である。これ に対 して前記した化合物は第1図にその一例を示 すように高温下ではむしろ熱伝導率は高くなるも のが多い。このようにして選択された耐熱性化合 物とCBNの複合焼結体を製造する方法は、先ず、 CBN粉末と、この耐熱性化合物粉末の1種もしく は2種以上をポールミル等の手段を用いて混合し、 これを粉状でもしくは常温下で所定の形状に型押 成型し、超高圧装置を用いて高圧、高温下で焼結 する。用いる超高圧装置はダイヤモンド合成に使 用されるガードル型、ペルト型等の装置である。 発熱体には黒鉛円筒を用い、その中にタルク、 NaCl等の絶縁物をつめて CBN の混合粉末型押体を 包む。 黒鉛発熱体の周囲にはパイロフェライト等 の圧力媒体を置く。焼結する圧力、温度条件は第

用する場合は焼結体中の CBN相最は体徴%で4 0 %以上であることが望ましく、 CBN相最は用途によつて変えることができる。第3 図は本発明による体積で60%の CBN残部が TiNよりなる焼結体の組織を示したもので、1500倍拡大の顕微鏡写真である。

-7-

図中黒く見える CBN粒子の間際には白く見える相の TiNが侵入して完全にち密な焼結体となっており、 TiN相は連続して CBN粒子の結合相となっている。このような組織を呈する理由は、高温下で CBNに比し相対的に変形し易い TiNが焼結中に CBN粒子間に侵入していく為と考えられる。

工具としての用途を考えると、本発明焼結体のCBNの結合相耐熱性化合物としては周期律表第4a族に属する遷移金属、即ちTi. Zr, Hfの炭化物、窒化物及びこれ等相互の固溶体化合部、または周期律表第6a族中のWの炭化物、WCが特に好適である。これ等は現在切削工具等に用いられるWC基超硬合金やサーメットの硬質耐摩耗性成分として使用されており、耐摩耗性に優れ、高強度の化

2 図に示した立方品型窒化硼素の安定領域内で行なうことが望ましいが、この平衡線は必ずしも正確には分つておらず、一つの目安にすぎない。又 CBNと組合わせる耐熱性化合物の種類によつて条件は変え得る。

合物である。

Ti, Zr, Hfの炭化物、窒化物及びこれ等の相互 固溶体が本発明の結合相耐熱化合物としてを優れている他の理由は、例えば窒化物を例にとると、これ等金属の窒化物はMN1±xの形で示され、(Mは Ti, Zr, Hfの金属を示し、xは原子空孔または相対的に過剰の原子の存在を意味する。)MーNは相対的に広い存在範囲を有する。焼結体の原料とはてこのMN1±xのxが種々異なるものを使用して焼結体を試作した結果、xの値がある範囲内では特に優れた焼結性を有することを見出した。この理由について以下検討してみる。

-8-

工具材用として考えた時、特に切削工具用途では、焼結体の結晶粒の大きさは、数ミクロン以下が望ましい。

ミクロンまたはミクロン以下の微粉は、かなり 多量の酸素を含有している。一般に、この酸素は 粉末表面に、ほぼ水酸化物の形に近い化合物の形 で存在するのが大部分である。この水酸化物の形 に近い化合物は加熱時分解してガスとなつて出て

-10-

特開船56-156738(4)

行なうのが好ましい。

本発明では、この考えの下に全て 1000 C以上の脱ガス処理を真空中でしている。

MN_{1±x} を加えた時、何故焼結体として良好なものが得られるかは次の如くと考えられる。

即ち CBN 粉末表面には酸化物、多分 B₂O₃の形のものが存在する。

この B₂O₃とMN_{1±X} の (- x) 部分に相当する M が 反応した場合には、

 $B_2O_3 + 4M \rightarrow MB_2 + 3MO$

となりガスを発生しない。そして MO は MN と同一結晶構造を有し、相互固溶体を形成する。ここに $MN_{1\pm x}$ で表わされる Ti, Zr, Hf 窒化物が特に優れた焼結性を示す理由があると考えられる。このことは窒化物に限らず、 $MC_{1\pm x}$ の形で示される炭化物、又は M (C ,N) $_{1\pm x}$ で示される炭窒化物、又は M として 2 種以上の金属を含む上記した化合物についても言えることである。発明者等は $MN_{1\pm x}$ $MC_{1\pm x}$,M (C ,N) $_{1\pm x}$,の形で Ti ,Zr ,Hf の化合物を示した時に($1\pm x$)の値が 0.97 以下のこれ

-12-

成に使用され、高温、高圧下で六方晶型窒化硼素及びCBNに対して溶解性を有すると信じられる元素、例えばLi等のアルカリ金属、Mg 等のアルカリ土類金属、Pb, Sn, Sb, Al, Cd, Si 等を添加物として含むものであつても良い。

くる。焼結される物質が密封されていいいには、このガスを系外に出すのは困難ではない。しか、発明の如く、超高圧下で焼結する場合には発生したが、加熱系外に脱出することは発出する。一般にかかる場合には、予め脱ガス処理をする事が粉末治金業界では場合には関節がある。本件は、まさにそれに当る。即ちCBNの低圧相への変態を考えると加熱温度に上限がある。

微粉末の脱ガス過程としては、温度と共に次の各段階がある。まず低温では物理吸着しているものと吸湿水分が除去される。次いで化学吸着しているもの及び水酸化物の分解が起る。最後に酸化物が残る。

でBNの場合 1000 ℃位までは安定であるので、 最低でもこの温度位には予め加熱出来る。 従つて 予め脱ガス加熱すれば残留ガス成分は酸化物の形 で残つていると考えてよい。逆に言えばガス成分 はなるべく焼結体中に残したくないのだから、水 および水素を全て除去することは予備処理として

-11-

等化合物を原料とした場合に焼結性が優れている ことを確認した。

本発明で使用するこれ等化合物の(1±x)の値の下限は大体 0.40 なある。 0.40 未満となるとこれ等化合物は単相ではなく Ti, 2r, Hf等の金属相が共存した状態となり、この金属相量が多いと得られた焼結体の硬度が低下し、耐摩耗性が悪くなる。

本発明による焼結体ではCBNの結合体として前記した耐熱性化合物を用いるものであるが、更に必要により耐熱性化合物以外のNi, Co, Fe等の金属相を第3相として含むものであつても良い。但し結合相の主となる成分は耐熱性化合物相でありこれ等金属相は焼結体中の体積比で耐熱性化合物相の最以下とする必要がある。それ以上では焼結体の耐熱性、耐摩性が低下し、工具としての性能が失なわれる。

また前記した耐熱性化合物以外 Aℓ2O3. MgO. AℓN, Si3N4 等の化合物も結合相の副成分として本発明の焼結体の特徴を失なわない範囲で含有しても良い。また本発明による焼結体では CBNの合

持開昭56-156738(5)

で (1±x) が 0.97以下のものに Aℓ 又は Si 又は、この 双方を所定量加え混合した後、 600 ℃以上に 真空 中又は不活性雰囲気中で加熱して MN_{1±x} の相 対的に過剰な Mと Aℓ 又は Si を反応せしめて M—Aℓ, M—Si 相図上に存在する金属間化合物(例 えば M が Ti の場合 Ti Aℓ3, Ti Aℓ等)を生成させ、 この 粉末を CBNと混合する結合材原料とした。

第 6 図に、Al-Tiの相状態図、第 7 図に Si-Tiの相状態図を参考のために示す。

この方法では加えた A ℓ, S i が結合材中に均一に分散した状態となり、小量の添加で、その効果が発揮される。別の方法としては、あらかしめ MーA ℓ, M-S i 間の金属間化合物粉末を作成して原料混合時に加えてもよい。これは結合材化合物を炭化物、炭窒化物とする場合も同様である。このようにして作成した A ℓ, S i を添加した焼結体と、これ等を含まない焼結体を比較してみた。

焼結体を研摩して組織観察を行なうと A l, Siを含む焼結体の方が研磨面において CBN 粒子が焼結体より 剝離することが少なく、 CBN粒子と結合相

-15-

実施例1

平均粒度 7 μの CBN粉末を用いて、これを体積で 6 0 %、残部が第 1 表のものからなる混合粉末を作成した。

第 1 表

Na	結	合材体	圧力 Kb	温度℃		
A	T i N 0.7 3	35 %,	A & 3 T	i 5 <i>%</i>	4 0	1100
В	TiN0.73	38 %,	Ni	296	4 0	1200
С	T i N 0.97	20 %.	Ni	20%	4 0	1200

との結合強度が強いと考えられる。また切削工具として性能を比較すると、やはり A e, Siを含有する方が耐摩耗性、靱性ともに優れていた。尚、このような効果が現れるのは焼結体中に重量光以上の A e 又は Si を含む場合であつた。

Aℓ 又はSi の含有量の上限は焼結体中に重量で20%までであり、それ以上では焼結体の硬度が低下し、耐摩耗性が悪くなる。特にAℓ 又はSi が過剰で焼結体の結合相中に純粋なAℓ,Siの形態で存在すると焼結体の硬度は著しく低下する。 従つてAℓ 又はSiは結合材の他の化合物形成金属(Ti,Zr,Hfなど)と金属間化合物を形成するか、又は添加された他の金属(Co,Fe,Niなど)に固溶もしくはこれ等と金属間化合物を形成する量に限定されるものである。

本発明による焼結体は高硬度で強靱性を有し、耐熱、耐摩耗性に優れており、切削工具以外に線引きダイスや皮剝ぎダイス、ドリルビット等の工具用途にも適したものである。

以下、実施例を述べる。

-16--

で平面に研削し、更にグイヤモンドのベーストを用いて研磨した。 X 線回折により結合相の状態を調べたところ、 A の焼結体は結合相が T i Nを主体とし、小量の T i g A e N、T i A e 、 と思われる化合物からなつており、 B の焼結体は T i N 以外に T i 2 N i も しくは T i N i 化合物が小量結合相中に分散していた。また C では結合相は T i C と金属 N i 相からなつていた。

実施例2

平均粒度 1 μの Ti Na 73 粉末と平均粒度 3 0 μの A ℓ 粉末を重量で各々 9 0 %,1 0 %の割合に配合し V 型ブレングーを用いて混合した。 この混合粉末を 1 t / cm² の圧力でベレットに型押成型し、真空炉中で 1000 ℃に加熱し、 3 0 分間保持した。これを粉砕して粉状とし X 線回折によつて調べたところ、 Ti N 以外に Ti A ℓ 3, Ti A ℓ 及び Ti 2 A ℓ Nと思える回折ビークが得られ、 金属 A ℓ は後出されなかつた。この A ℓ 化合物を含む Ti N 粉末を体積で 4 0 %と、 平均粒度 7 μの CBN粉末 6 0 %を混合し、 Mo 製の容器に詰め、 実施例 1 と同様に

して、先が圧力を 5 5 Kb にあげ、のちに温度を 1400 Cに上げ、 3 0 分間保持したのち温度を下げ、 圧力を除々に下げて、外径 7 mm、 高さ 3.5 mm の 焼結体を得た。この焼結体をダイヤモンド線引き ダイスを作成する場合と同様の加工方法を用いて 穴径 1.0 mm のダイスに仕上げた。

比較の為に超硬合金及び市販されている金属COでダイヤモンド粉末を結合したダイヤモンド焼結体を用いて同一形状のダイスを作成した。このダイスを用いてW線の線材を約800℃に予熱して発作であった。条件で表が可能であったが、超硬合金製ダイスでは200k/、焼結ダイヤモンドダイスは1 tonの伸線量でいずれもダイスが摩耗して寿命となった。実施例3

平均粒度 1 μの Ti (Ca.4, No.4) a.8 粉末に重 鼠で平均粒度 3 0 μの A e 粉末を 2 %加え、以下 実施例 2 と同様にして A e 化合物を含む Ti (C, N)粉を作成した。この粉末と平均粒度 4 μの

-19-

平均粒度 4 μの CBN粉末と、平均粒度 1 μの TiN_{0.9.2} 粉末及び TiSi₂ 粉末、カーボニル Ni粉末をそれぞれ体積%で 70, 15, 5, 10 の割合に配合した。

以下実施例1と同様にして焼結体を作成した。 X線回折により焼結体を調べたところCBN, TiN 以外にTiSi, TiSi2, Ti2Niが検出された。得られた焼結体より切削チツブを加工し、熱処理した SNCM 9種(HRC 54)を切削した。比較のもに 実施例3で用いた市販CBN焼結体の切削工具と 時にテストした。切削速度を変えてテストした。切削速度を変えてテストした。 112m/revとし、切削速度を変えてきる。 工具逃げ面摩託巾が0.2 mmに達する時間を 度に対して示したのが第4図である。本発明焼結 体は特に高速域で優れた耐摩耗性を 特別語56-156738(6)

CBN粉末を体積%で各々6 5 %,3 5 %に配合し、実施例1 と同様にして1 0 mm,厚み1 mmの焼結体を作成した。但し、焼結時の圧力は 5 0 Kb で温度は 1150 ℃とした。焼結体をダイヤモンド切断刃を用いて切断し、切削チツブを作成し、これを鋼の支持体に鍛付けした。比較のために平均粒径 3 μの CBNを金属 Co で結合した市販品の CBN焼結体で同一形状の切削工具を作成し、第 3 図に示す形状の SCr 3 種の熱処理した鋼を切削した。図において A は 3 2 mm 中、 B は 1 2 mm、 C は 196 mm、 矢印はバイト D の切削方向を示す。

比較の為に金属 Co で CBNを結合した市販の CBN焼結体で作成した工具もテストした。 切削条件は切削速度 60 m/m 切込み 0.15 mg,送り 0.12 mm / rev である。切削テスト結果は、本発明焼結体では第3 図の被削材を20 本切削して未だ切削可能であつたが、比較の為に用いた市販の CBN 焼結体工具では1 本切削した時点で刃先に欠けを生じた。

実施例 4

-20-

实施例5

第 2 表

Na	結	合.	材	体	橨	96		圧力	Kt	温度*(미
D	T i C _{0.97} 26	0%, Ta	N 5%	Als	Ti 5%,	Ni	10%	4	0	125	٥
E	T i C _{0.97} 2 (9%, Nb	C5%	Al a	Ti 3 %	Ni	10%	4	0	120	
F	(T i 0.9, 7 A & 8 T i	Γa ₀₁).(5%, Ν	C _{0.4} ,	N _{0.4}	0.8	2 5	%, ·	4	0	120	0

平均粒度 3 μの CBN粉末を体積で 6 0 %、残部が 第 2 表の組成の結合材粉末とを混合した。

以下実施例 1 と同様にしてステンレス製容器に入れた混合粉末を第 2 表の条件で焼結した。焼結体を研摩してマイクロビツカース硬度計を用いて硬度を 翻定したところ D, E, F は各々 2900, 2800, 2700 であつた。 X 線回折により結合相の状態を調べたところ、 Dでは T i C, TaN 及び金属 N i, Eでは T i C, NbC, 金属 N i, Fでは (T i, T a) (C, N) 相と金属 N i 相の他に T i, A ℓ, N i の化合物と思われる相が観察された。

実施例 6

平均粒度 4 μの CBN粉末と、平均粒度 1 μの

-22-

特別超56-156738(7)

TiC_{0.8} 5 粉末及び平均粒度 0.3 μの Aℓ2Os粉末を体積 %でそれぞれ 6 0、2 0、2 0の 図合に配合した。以下実施例 1 と同様にして焼結体を作成した。超高圧焼結時の圧力は 45 Kb、温度は 1200℃で 2 0 分間保持した。この焼結体で切削工具を作成し、実施例 3 と同様の性能テストを行なつた 結果、第 3 図に示した焼入れ鋼の被削材を 2 0 本切削して未だ切削可能であつた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の焼結体の特徴を説明するもので、 CBN及び各種化合物の熱伝導度の温度に対する変化を示したものである。

第 2 図は本発明の焼結体の製造条件に関するもの で立方晶型窒化網素の圧力、温度相図上での安定 存在領域を示すものである。

第 % 図は本発明焼結体の効果を説明する切削性能 テストに用いた被削材形状を示すもので、用いた 工具及び切削テストの内容は実施例3に詳細を記 した。

第4図は本発明焼結体の切削工具としての性能を

示すもので切削速度を変えた場合の一定工具際耗 最に違する時間を図示したものである。

第5図は本発明の結合相の化合物である。Al-Ti 化合物を示す相状態図、第6図は同様にTi-Si相 状態図である。

a: 立方晶窒化硼素安定域 b: 六方晶窒化硼素安定域

1:比較材

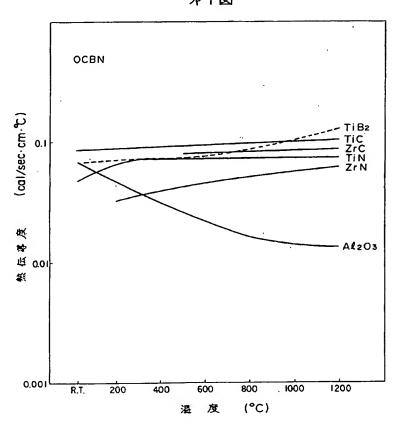
2:本発明焼結体

代理人 弁理士 上代哲司

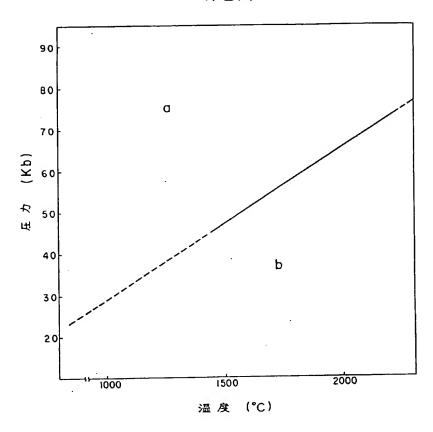
-24-

-23-

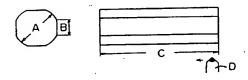
为1図



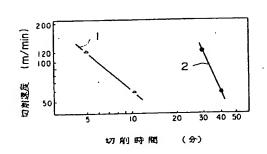
お2図



お3図



ガ4図



为5図 % Ti 1700 1600 1500 1400 1300 1200 1100 度 1000 賻 900 800 700 600 500£ 60 70 80 90 Ti 30 40 50 AP 10 20 % Tı 原 子



